



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# **TYPEN ANALYSOINTI PROSESSIJÄTEVESISTÄ**

Veera Kirjalainen

Opinnäytetyö  
Toukokuu 2018  
Energia- ja ympäristötekniikka  
Laboriotekniikka



# TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Energia- ja ympäristötekniikka  
Laboratoriotekniikka

KIRJALAINEN VEERA

Typen analysointi prosessijätevesistä

Opinnäytetyö 35 sivua, joista liitteitä 2 sivua  
Toukokuu 2018

---

Opinnäytetyö tehtiin Stora Enso Anjalan paperitehtaan laadunvalvontalaboratorioon. Työn aihe syntyi tarpeeseen saada lisää tietoa typen analysoinnin luotettavuudesta jätevesinäytteille, pääasiassa ilmastusallas ja kirkaste jokeen näytteille. Jätevesien analysoinnista tekee puhtaita vesinäytteitä monimutkaisempaa niiden koostumus, joka sisältää usein lietettä ja partikkeleja. Työn tarkoituksena oli tutkia laboratoriossa käytössä olevan Hach Lange pikamääritysmenetelmän soveltuvuutta kyseisille jätevesille, tutkia mitattujen jätevesinäytteiden tulosten luotettavuutta, oikeellisuutta ja toistettavuutta. Tarkoituksena oli myös tutkia erilaisten näytteiden esikäsittelytapojen vaikutuksia tuloksiin. Tavoitteena oli saada tietoa typen analysoinnin luotettavuudesta pikamääritysmenetelmällä paperitehtaan jätevesille. Työssä tehtiin typen jakeiden mittausten menetelmille osittainen validointi.

Kirkaste jokeen ja ilmastusallas näytteiden ammonium-, nitraatti-, ja kokonaistyyppimitaukset olivat hyvin toistettavia. Laboratoriossa tehtyjä mittaustuloksia verrattiin vertailulaboratorion tuloksiin. Tulokset olivat melko samoja ammoniumtypen mittauksissa ja kokonaistypen mittauksissa. Nitraattitypen mittaustuloksissa oli suuria eroja, niin että vertailulaboratorion tulokset olivat merkittävästi pienempiä. Laboratoriossa tutkittiin myös näytteiden säilymistä mittaolosuhteissa muutaman tunnin ajan ja havaittiin ilmastusallas näytteen muuttuvan ajan kuluessa. Kirkaste jokeen näyte säilytti samantasoisen tyyppipitoisuuden muutaman tunnin ajan. Näytteitä tutkittiin myös standardinlisäysmenetelmän avulla, jonka pitäisi mitata näytteen häiritsevien tekijöiden vaikutusta mittaustuloksiin. Standardinlisäysmenetelmä onnistui kaikilla mittausten menetelmillä.

Tuloksista voitiin päätellä, että käytössä olleella pikamääritysmenetelmällä typen mittaustuloksista saa oikean suuntaisia tuloksia ilmastusallas ja kirkaste jokeen näytteiden ammoniumtypen ja kokonaistypen mittauksissa. Ilmastusaltaan näytteenkäsittelyä tutkittaessa havaittiin, että biolietteen erottaminen mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen on luotettava esikäsittelytapa ennen analysointia.

## **ABSTRACT**

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

KIRJALAINEN VEERA  
Nitrogen Analysis of Process Wastewaters

Bachelor's thesis 35 pages, appendices 2 pages  
May 2018

---

This thesis was made for Stora Enso Anjala paper factory's quality control laboratory. The reason for the Thesis came up because of need to get more information about reliability of nitrogen analysis when investigating wastewater samples, especially aeration and brightener to river samples. Wastewater samples are more complicated to analyze than clean water samples because of wastewater sample's composition that often includes sludges and particles. The main purpose for the Thesis was investigating how suitable the Hach Lange rapid determination technique is for analysing wastewater samples. Another purposes were investigating wastewater samples' analysis results' reliability, validity and repeatability. One purpose was also to investigate how different samples' pretreatment methods influence to results. The main goal was getting information about how reliability Hach Lange method is for analysing the amount of nitrogen from paper factory's wastewater.

Ammonium nitrogen, nitrate nitrogen and total nitrogen were analyzed from wastewater samples many times and the results showed that these analyses had good repeatability. Analyses that were made in Stora Enso's control laboratory were compared to analyses made in official laboratory. The results were almost same with ammonium nitrogen and total nitrogen between different laboratories. The results of nitrate nitrogen analyses differed significantly between different laboratories. Analyses that were made in official laboratory showed much lower amounts of nitrate nitrogen than analyses made in control laboratory. There were investigated in control laboratory also how samples from wastewater survive in laboratory circumstance couple of hours and were observed that samples from aeration changed during couple of hours. The brightener to river samples seemed to keep its nitrogen concentration after couple of hours. Samples were also investigated with the standard addition method that should measure how disturbances affect to analysis results. The method of standard addition succeeded in every measurement methods.

The results showed that the Hach Lange rapid determination method gives good approximation about ammonium nitrogen and total nitrogen analyses when the samples are taken from aeration and brightener to river. It was observed that when aeration samples were investigated, separation of sludge from samples as soon as possible after the samples have been taken is a reliable way to pretreat samples before analyses.

---

Key words: nitrogen, rapid determination technique, wastewater

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TEORIA .....	7
2.1	Typen kierto .....	7
2.2	Prosessijätevedet .....	7
2.2.1	Jätevedenpuhdistus.....	8
2.2.2	Prosessijätevesien analysointi .....	9
2.2.3	Ilmastusallas ja kirkaste jokeen -näytteet.....	9
2.3	Spektrometria.....	10
2.4	Valitut validointiparametrit.....	11
3	MITTAUSMENETELMÄT.....	12
3.1	Hach Lange pikamääritysmenetelmä.....	12
3.1.1	Hach Lange spektrofotometri DR3900 .....	12
3.1.2	Kokonaistyyppi .....	13
3.1.3	Ammoniumtyppi .....	13
3.1.4	Nitraattityppi .....	14
3.1.5	Esimerkki Hach ohjeesta.....	15
3.1.6	Standardinlisäysmenetelmä.....	16
3.2	WIC Systems menetelmä.....	17
3.3	Vertailulaboratorio .....	17
3.4	Näytteiden kontaminaatio ja analyysin virhelähteet .....	18
4	TYÖN SUORITUS .....	20
4.1	Työn valmistelut .....	20
4.1.1	Ilmastusallas näytteen esikäsittely .....	20
4.1.2	Kirkaste jokeen näytteen esikäsittely .....	20
4.2	Toistettavuus .....	20
4.3	Oikeellisuus .....	21
4.3.1	Vertailulaboratorio .....	21
4.3.2	WIC Systems menetelmä .....	21
4.4	Näytteiden muuttuminen ajan kuluessa .....	21
4.5	Standardinlisäysmenetelmä .....	22
5	TULOKSET .....	23
5.1	Toistettavuus .....	23
5.2	Oikeellisuus .....	23
5.3	Näytteiden muuttuminen ajan kuluessa .....	26
5.3.1	Kirkaste jokeen näyte .....	26
5.3.2	Ilmastusallas näyte .....	27

5.3.3 Typen jakeita samanaikaisesti mitattuna.....	29
5.4 Standardinlisäysmenetelmä .....	31
6 TULOSTEN TARKASTELU .....	32
LÄHTEET .....	34
LIITTEET .....	35
Liite 1. Toistettavuuden mittaukset .....	35
Liite 2. Kokonaistypen vertailu online mittarin tuloksiin .....	36

## 1 JOHDANTO

Stora Enso on uusiutuvien paperiratkaisujen tuottaja. Anjalankosken tehtaat on Kouvolassa sijaitseva tehdaskokonaisuus, johon kuuluvat Anjalan paperitehdas ja Inkeröisten kartonkitehdas. Anjalan paperitehtaalla valmistetaan puupitoisia painopapereita kahdella paperikoneella. Tehtaaseen kuuluvat lisäksi kuorimo, hiertämö, painehiomo, kemikaaliosasto, pastaosasto, tuotevarasto, vedenkäsittelylaitos ja höyryvoimalaitos. Höyryvoimalaitos tuottaa koko tehdasintegraatille energiaa. Inkeröisten kartonkitehdas valmistaa kartonkia yhdellä kartonkikoneella. Tehtaaseen kuuluu kartonkikone, kemikaali- ja pastaosasto.

Stora Enson Anjalan paperitehtaan vesilaitoksen jäteveden puhdistamon eri vaiheissa otettuja jätevesinäytteitä analysoidaan tehtaan omassa laadunvalvontalaboratoriossa. Opinnäytetyö tehtiin yrityksen tarpeeseen selvittää laboratoriossa jätevesianalyseissä käytössä olevan tyypin analysointimenetelmän luotettavuutta. Laboratoriossa on käytössä spektrofotometrinen pikamäärityslaite, Hach Lange DR3900, johon käytetään valmiita testiputkia. Putkiin pipetoidaan näytettä ja menetelmästä riippuen testikitin mukana tulevia reagensseja. Paperitehtaan vesiasemalle asennettiin online typpimittari, jonka asennustyöt olivat kesken opinnäytetyötä tehdessä. Online mittarin tuloksia verrattiin laboratoriomittauksiin kokonaistypen osalta. Vesilaitoksen jätevesipäästöjä tarkkaillaan laboratoriomittauksilla, joten luotettavat tulokset ovat tärkeä osa vesilaitoksen toimintaa.

Tarkoituksena oli tutkia ammonium-, nitraatti- ja kokonaistypen mittaamenetelmien toistettavuutta, oikeellisuutta ja soveltuvuutta kyseisille jätevesinäytteille. Tarkoituksena oli verrata laboratoriomittauksissa saatuja arvoja todennetun vertailulaboratorion tuloksiin. Tutkittiin myös erilaisten näytteiden esikäsittelytapojen vaikutuksia tuloksiin. Tavoitteena oli selvittää pikamääritysten tyypin analysoinnin luotettavuutta prosessijätevesille. Kyseinen pikamääritysmenetelmä on ollut tehtaalla käytössä jo vuodesta 2014, mutta yritys toivoi saavansa selkeyttä pikamääritysmenetelmän käyttöön ja sen luotettavuuteen.

## 2 TEORIA

### 2.1 Typen kierto

Typpi kuuluu typpiryhmään ja se voi esiintyä ryhmän kaikilla mahdollisilla hapetusasteilla -III:sta +V:een. Typpi on huoneenlämpötilassa kaasu ja muuttuu nestemäiseksi kiehumispisteessään -196 °C. Ilmakehässä typpeä on 78 % ja maaperässä typpi esiintyy ammoniumyhdisteinä ja nitraatteina. Proteiinit ja muut orgaaniset yhdisteet sisältävät myös typpeä. Ominaisuuksiltaan typpi on ilmaa kevyempi väritön ja hajuton kaasu, jolla on korkea elektronegatiivisuus. Se on puhtaana inertti kaasu ja siksi sillä on monia eri käyttötarkoituksia. Sitä käytetään esimerkiksi ruokien pakkauksissa, teollisuuden prosesseissa ja jäähdytyksissä. Ilmassa typpi on vaarallista hengittää, jos ilman happipitoisuus laskee alle 15 %. (Hänninen, Karppinen, Leskelä & Pohjakallio 2018, 369-370)

Typpi kiertää luonnossa nitrifikaation ja denitrifikaation avulla. Ilmassa oleva kaksiatomisenä esiintyvä typpi kulkeutuu maaperään, jossa bakteerit ja kasvit käyttävät sitä ravinteinaan. Bakteerit muuttavat maaperään sitoutunutta ammoniumia nitriiteiksi ja nitraateiksi. Typpi palautuu takaisin ilmakehään denitrifikaatiossa, jossa bakteerit hajottavat hapettomissa olosuhteissa nitraatteja typpikaasuksi. Kuolleista bakteereista ja kasveista vapautuu typpeä ja muita ravinteita maaperään takaisin. (Zumdahl 2005, 897)

Ihmisen toiminnan seurauksena typpeä vapautuu ilmakehään ja ympäristöön arviolta jopa 10 miljoonaa tonnia vuodessa. Luonnossa typpi sitoutuu maaperään, järviin, meriin ja jokiin ja aiheuttaa levien ja muiden ei-toivottujen organismien kasvua. (Zumdahl 2005, 897)

### 2.2 Prosessijätevedet

Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa pyritään puhdistamaan kaikki prosesseissa syntyneet jätevedet, jotta ne voitaisiin palauttaa takaisin vesistöön. Tehtaiden tulee noudattaa jätevesipäästöissä viranomaisten määräyksiä ja ne ovat tarkasti valvottuja raporttien avulla. Prosessia koskettamattomat vedet johdetaan suoraan vesistöön. Tällaisia ovat esim. sadevedet ja jäähdytysvedet. (Jätevesilaitos, Prosessikuvaus)

### 2.2.1 Jätevedenpuhdistus

Stora Enso Anjalan tehtaiden jäteveden käsittelyssä käsitellään seuraavat jakeet; paperitehtaan kanaalivedet, paperitehtaan ja hiomon prosessivedet, kuorimolta poistettu kuorivesi, kartonkitehtaan jätevedet, kaatopaikan suodosvedet ja lietteenkäsittelyn suodokset. (Jätevesilaitos, prosessikuvaus)

Jätevesien käsittely jaetaan kolmeen osaan. Ensimmäinen osuus on mekaaninen puhdistus. Tuleva jätevesi johdetaan konevälppäaltaaseen, joka erottelee vedestä epäpuhtauksia. Väljän erottelema jäte siirretään lavalle, josta se kuljetetaan jatkokäsittelyyn. Neutralointialtaaseen johdetaan kartonkitehtaan jätevedet ja paperitehtaan kanaalivedet, jossa virtaan yhtyy hiomon kirkassuodos ja selkeytetty kuorivesi. Neutralointialtaasta vedet johdetaan esiselkeytysaltaaseen, jossa vesistä poistetaan kiintoainetta laskeuttamalla. Esiselkeytyksessä jätevesistä poistuu jopa 90 % niiden sisältämästä kiintoaineesta. Mikäli esiselkeytetty vesi on lämpimämpää kuin biologisten puhdistusvaiheiden edellyttämä lämpötila (37-38 °C), se jäähdytetään kahdessa jäähdytystornissa. Esiselkeytetty jätevesi johdetaan tasausaltaaseen, josta lähtevään veteen lisätään fosfori- ja typpiravinteet. (Jätevesilaitos, prosessikuvaus)

Jätevedenpuhdistuksen seuraava vaihe on biologinen puhdistus. Biologisen puhdistuksen ensimmäisessä osassa jätevesi käsitellään kahdella sarjassa olevalla kantoainereaktorilla. Toinen vaihe on pohjailmastusvaihe. Pohjailmastuksessa biolietteessä olevat mikrobit käyttävät ravinnokseen jäteveteen liuenneita aineita. Mikrobit kuluttavat ravinteita ja happea ja puhdistavat samalla jätevettä. Happi tuotetaan ilmastusaltaaseen neljällä ilmastuskompressorilla, josta happea syötetään altaan pohjassa olevien ilmastusharvien avulla. Ilmastusaltaan happipitoisuutta mitataan online -mittarin avulla, joten sitä pystytään tarkkailemaan jatkuvasti ja tekemään muutoksia hapen syöttöön tulosten avulla. Tämän jälkeen jätevesi johdetaan jälkiselkeytysaltaisiin, joita on rinnakkain kaksi. Jälkiselkeytyksessä erotetaan laskeuttamalla liete jätevedestä. Saatu kirkaste on puhdistettua jätevettä, joka lasketaan Kymijokeen. (Jätevesilaitos, prosessikuvaus)

Kolmas jätevedenpuhdistuksen osuus on lietteenkäsittely, jossa käsitellään kaikki syntyneet lietteet, eli primääri-, bio-, kuori- ja tertiäärilietteet. (Jätevesilaitos, prosessikuvaus)



### 2.2.2 Prosessijätevesien analysointi

Jätevesien analysoinnissa aiheuttaa ongelmia niiden ominaisuudet ja koostumus, joka saattaa sisältää analyysejä häiritseviä tekijöitä. Myös näytteiden väri, viskositeetti ja näytteessä oleva kiintoaine on joissakin, erityisesti spektrofotometrisissa analyyseissa ongelma. Monissa jätevesissä ongelmana on niiden käsittely, joka voi altistaa työntekijän haitallisille ja vaarallisille aineille. Jätevesien kemiallinen koostumus ja pitoisuudet eivät ole aina tiedossa. Tästä johtuen jätevedet, joita ei ole tutkittu tai niiden koostumus voi muuttua, tulisi käsitellä vaaraa aiheuttavina aineina.

Laimennettaessa näytteitä, niiden häiritsevien tekijöiden vaikutus vähenee. Sen ongelmia ovat kuitenkin työvaiheissa syntyvä epätarkkuus ja näytteen mahdollinen epätasalaatuisuus. Laimennettaessa näytteitä tulisi ottaa huomioon näytteen homogenisointi ja mahdolliset partikkelit. Partikkelien poistamista suodatuksella tulee harkita, sillä suodatuksessa jää usein tutkittavaa analyyyttiä suodattimeen. Toisaalta suodatus voi olla näytteelle analysoinnin kannalta välttämätöntä, jos se sisältää suuria tai pieniä liukenemattomia partikkeleita tai sakkaa.

Näytteenoton tulisi olla hyvin suunniteltu ja sen tulisi tapahtua luotettavasti. Jätevesinäytteen täytyisi edustaa koko analysoitavaa aluetta, esimerkiksi jätevesiallasta. Jätevesien tyyppipitoisuudet sekä muut ominaisuudet saattavat muuttua näytteenoton jälkeen, kun näyte suljetaan näytenpurkkiin. Näyte saattaa muuttua sen ominaisuuksista riippuen nopeasti hapettomaan tilaan, jossa se mahdollisesti muuttuu tai alkaa tuottaa myrkyllisiä kaasuja esim. rikkivetyä.

Stora Enso Anjalan paperitehtaan laboratoriossa jätevesiä analysoidaan viidestä seitsemään kertaan viikossa. Jokapäiväisiin analyysihin kuuluu mm. kiintoaineanalyysit. Ravinneanalyysijä, kuten typpi ja fosfori, tehdään vähintään kolme kertaa viikossa.

### 2.2.3 Ilmastusallas ja kirkaste jokeen -näytteet

Ilmastusallas näyte on jäteveden puhdistusprosessin keskivaiheilla otettu näyte jätevesien ilmastusaltaasta. Tämä näyte on tärkeimpiä jätevesinäytteitä ja sitä tutkitaan laboratoriossa eniten. Näyte sisältää runsaasti lietettä, jonka koostumuksen tulisi olla helposti

laskeutuvaa. Tasalaatuisen ilmastusallas näytteen väri on lähes mustaa ja lietteestä erotetun kirkkaan näytteen väri läpikuultavaa ruskeaa.

Kirkaste jokeen näyte on puhdistusprosessin viimeisestä vaiheesta näyte. Sen sisältämä kiintoaine vaihtelee jätevedenpuhdistusprosessin toimivuuden mukaan. Näytteen väri vaihtelee massanvalmistuksen valkaisuusyklin ja siitä aiheutuvan kuormituksen mukaan. Näyte on yleensä väriltään vaaleanruskeaa. Kuvassa (1) on näytettä näyteastiassa laboratoriossa.



KUVA 1. Kirkaste jokeen näytettä näytepurkissa

### 2.3 Spektrometria

Spektrometriassa käytetään hyödyksi aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutusta. Sen avulla on tarkoitus määrittää aineiden pitoisuutta ja sitä käytetään myös aineiden tunnistukseen. Spektrometri mittaa intensiteettiä erottelemalla eri aallonpituusalueet toisistaan ja mittaamalla eri aallonpituuksista intensiteetit. Dispersion, eli aallonpituuksien erottamiseen tarvitaan prisma tai hila. (Jaarinen & Niiranen, 2005. 46)

Spektrometria perustuu Lambert-Beerin lakiin. Sen mukaan säteilyn intensiteetti pienenee, kun se kulkee näytteen läpi. Koska intensiteetin pieneneminen on ainekohtaista, sen avulla voidaan tunnistaa aineita. Intensiteetin pienenemiseen vaikuttaa myös tulevan säteilyn aallonpituus ja näytteen konsentraatio. (Jaarinen & Niiranen, 2005. 51)

Spektrofotometrillä mitataan tutkittavan aineen adsorptiota. Näytteeseen tulevan ja sen läpäisevän valon intensiteettien suhdetta tarkastellaan aallonpituuden funktiona. Näytteen todellinen adsorptio saadaan, kun tausta vähennetään näytteen adsorptiosta. Taustalla tarkoitetaan kyvetistä ja matriisista peräisin olevaa adsorptiota. (Jaarinen & Niiranen, 2005. 55)

## **2.4 Valitut validointiparametrit**

Osittaisen validoinnin suorittamiseen valittiin menetelmän toistettavuus ja oikeellisuus. Menetelmän toistettavuus on saman näytteen peräkkäisten mittaustulosten paikkansapitävyttä. Mittaukset tehdään samalla näytteellä ja laitteella lyhyen ajan sisällä. Toistettavuudella tarkoitetaan sisäistä toistettavuutta, peräkkäin mitattujen tulosten hajonta tulisi olla mahdollisimman pieni, jotta menetelmä olisi toistettavuudeltaan luotettava. Oikeellisuus kuvaa kuinka hyvin mitattu arvo ja todellinen, oikea arvo pitävät yhtä. (Jaarinen & Niiranen, 2005. 12)

### 3 MITTAUSMENETELMÄT

#### 3.1 Hach Lange pikamäärittäysmenetelmä

Hach Lange pikamäärittäysmenetelmä perustuu spektrofotometriseen mittalaitteeseen ja laitteen valmistajan omiin reagenssiputkiin, joihin lisätään tutkittava näyte sekä osassa mittauksissa myös reagensseja. Joidenkin analyysien valmistamiseen kuuluu lämpöhau-  
de, johon on asennettu valmiiksi eri analyysille soveltuvia lämpötilaohjelmia. Valmis-  
tajan mukaan näytteen soveltavuutta mittausmenetelmälle voidaan testata standardinli-  
säysmenetelmällä sekä värinkorjausmenetelmällä.

##### 3.1.1 Hach Lange spektrofotometri DR3900

Spektrofotometri mittaa näytteitä aallonpituusalueiden 320 – 1100 nm välillä. Laittee-  
seen on asennettu valmiiksi mittausohjelmat, jotka laite tunnistaa putkien viivakoodien  
perusteella. Kuvassa (2) on mittalaite. Näyteputket laitetaan laitteen vasemmassa reu-  
nassa olevan luukun alle telineeseen, jonka jälkeen laite pyörittää putkea ja lukee sen  
viivakoodin. Mikäli menetelmässä on valittavina eri aallonpituusohjelmia, ne valitaan  
kosketusnäytöltä. Mittaus kestää mittausmenetelmästä riippuen muutamia sekunteja.  
Kun tulos on valmis, se ilmaantuu näytöllä ja putki on valmis otettavaksi laitteesta ulos.



KUVA 2. Työssä käytetty Hach spektrofotometrinen mittalaite. (Hach, 2017)

### 3.1.2 Kokonaistyyppi

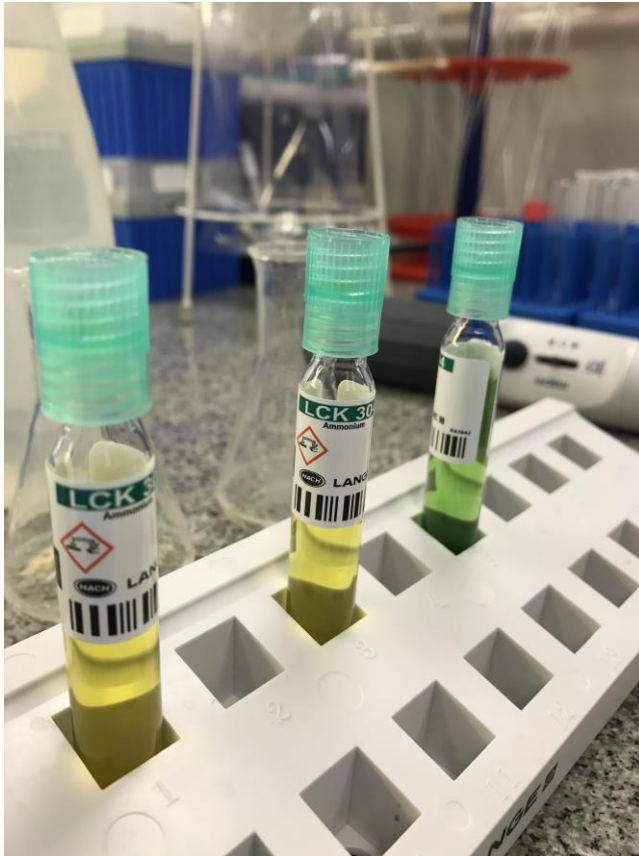
Kokonaistypen mittaamenetelmässä sitoutunut tyyppi hapetetaan nitraatiksi. Nitraatti-ionit reagoivat liuoksessa muodostaen nitrofenolia. Mittaukseen kuuluu tyhjiä koeputkia, kahta erilaista reagenssiliuosta, kahta erilaista tablettimuotoista reagenssia sekä valmiit reagenssiputket viivakoodilla. Tyhjät näyteputket voi käyttää seitsemän kertaa, mikäli välissä putket pestään ja harjataan vedellä käyttökertojen välissä sekä annetaan kuivua. Mittaus suoritetaan lisäämällä ensin tyhjiin koeputkeen näytettä, liuos A:ta ja tabletti B. Tämän jälkeen putki laitetaan lämpöhauteeseen valmiiksi ohjelmoituun lämpötilaohjelmaan. Putken annetaan jäähtyä ja siihen lisätään tabletti C, jonka annetaan liueta. Liuosta siirretään reagenssiputkeen ja annetaan värin muodostua, jonka jälkeen näyte on valmis mitattavaksi. Näytteessä mittausta häiritseviä ioneja ovat kloridi-ionit sekä korkea COD pitoisuus. Reagensseina kokonaistypen mittauksessa käytettävät aineet on esitetty taulukossa (1).

TAULUKKO 1. Kokonaistypen määrittämenetelmän reagenssien tärkeimmät aineosat

Liuos A	NaOH
Tabletti B	peroksodisulfaatti
Tabletti C	natriumsulfiitti
Liuos D	isopropanoli

### 3.1.3 Ammoniumtyyppi

Ammoniumtypen mittauksessa ammoniumionit muodostavat indofenolia, joka esiintyy sinivihertävänä värinä natriumhydroksidin kanssa. Ammoniumtypen mittaukseen kuuluu valmiit reagenssiputket viivakoodilla, joihin lisätään tutkittava näyte. Putken korkissa oleva reagenssi sekoitetaan liuokseen, kun näyte on lisätty putkeen. Reagenssiputket sisältävät natriumhydroksidia. Korkin reagenssi sisältää trokloseeninatrium dihydraattia ja natriumnitroprussidi dihydraattia. Putket tulee säilyttää jääkaapissa, mutta mittauksessa niiden tulee olla huoneenlämpöisiä. Kuvassa (3) on esitetty ammoniumtypen mittauksessa käytettäviä putkia, joihin on lisätty tutkittava näyte. Putket odottavat mitausta ja niiden väri antaa viitteitä näytteen sisältämästä ammoniumtyyppipitoisuudesta. Kuvan taaimmaisena olevan putken näytteen ammoniumtyyppipitoisuus on suurempi, kuin edessä olevien.



KUVA 3. Ammoniumtypen mittauksen putkia odottamassa mittausta

#### 3.1.4 Nitraattityppi

Nitraatti-ionit fosfori- ja rikkihappopitoisessa liuoksessa reagoivat 2,6-dimetyylifenolin kanssa muodostaen 4-nitro-2,6-dimetyylifenolia. Mittausmenetelmään kuuluu reagenssiliuos ja valmiit putket viivakoodilla. Viivakoodilla varustettuihin putkiin lisätään tutkittava näyte sekä reagenssiliuos. Putki sisältää fosforihappoa ja rikkihappoa ja reagenssiliuos isopropanolia ja 2,6-dimetyylifenolia. Kuvassa (4) on esitetty näytteitä kartiokolveissa sekä oikealla valmiita putkia, joihin on lisätty näytteitä mittausta varten. Vaalea punertava väri kertoo pienestä nitraattitypen pitoisuudesta näytteessä.



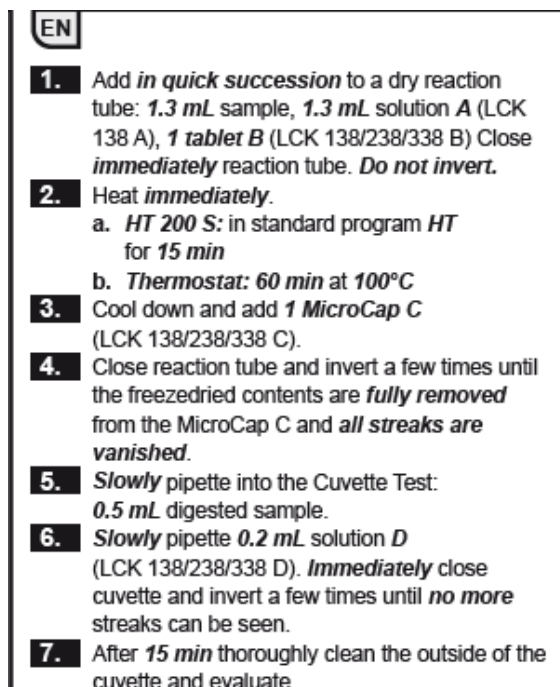
KUVA 4. Nitraattityypen mittauksen näytteitä kartiokolveissa ja putkia odottamassa mitausta

### 3.1.5 Esimerkki Hach ohjeesta

Pikamääritysmenetelmien valmistaja on tehnyt jokaiselle mittausmenetelmälle oman käyttöohjeen, jossa ohjeistetaan analyysin tekijää suorittamaan mittaus. Kuvassa (5) on ohje kokonaistypen mittaukseen. Ohjeet on tehty niin, ettei niissä käytetä kemikaalien nimiä, vaan liuokset ja tabletit on nimetty kirjaimilla. Menetelmän on tarkoitus olla helppokäyttöinen ja nopea, joka antaa luotettavia ja toistettavia tuloksia. Typen eri ja-keiden mittausten lisäksi Hach Lange on kehittänyt mittausmenetelmiä monien muiden aineiden, esim. fosforin mittaamiseen.

Pikamääritysmenetelmä tarjoaa mahdollisuuden työntekijöiden turvallisempaan työskentelyyn. Reagenssit ovat valmiina putkissa tai niitä lisätään valmiisiin putkiin pieniä määriä, joka vähentää analyysin tekijän altistumista haitallisille kemikaaleille. Vastavissa standardimenetelmissä täytyy käsitellä suurempia määriä kemikaaleja ja niissä on useita eri työvaiheita. Putkien ulkopinnoilla on varoitusmerkit niiden sisältämien aineiden aiheuttamista haitoista. Mittaus tapahtuu suljetuilla putkilla, jossa kemikaaleja ei pääse haihtumaan ympäristöön. Kaikkien mittausmenetelmissä käytettävien putkien ja kemikaalien hävitys tapahtuu valmistajan kautta. Käytetyt putket ja jäljelle jäävät kemi-

kaalit pakataan ja lähetetään takaisin valmistajalle, joka huolehtii niiden asianmukaisesta hävityksestä.



KUVA 5. Ohjeet kokonaistyyppi mittausmenetelmän suorittamiseen (Hach, 2017)

### 3.1.6 Standardinlisäysmenetelmä

Standardinlisäys on laaduntarkkailua näytteen sopivuudesta kyseiselle määrittäysmenetelmälle. Standardinlisäysmenetelmässä näytteeseen lisätään tunnettua standardiliuosta suhteessa 1:1. Lisäksi mitataan pelkkä näyte. Standardin määrä tuloksesta laskettiin kaavan (1) mukaisesti.

$$N2 - \frac{N1}{2} = x \quad (1)$$

Kaavassa (1) N1 on näytteen tulos. N2 on näyte, johon on lisätty tunnettua standardiliuosta suhteessa 1:1. Valmistaja on antanut jokaisella menetelmälle tulosrajat, joiden välillä laskettu standardin määrä tulisi olla. Mikäli tulos on enemmän kuin näytteeseen lisätty ja laskettu standardin määrä, voidaan olettaa, että näytteessä on häiritseviä tekijöitä, jotka lisäävät mitattavan analyytin pitoisuutta. Jos tulos on pienempi, näytteessä on häiritseviä tekijöitä, jotka vähentävät mitattavan analyytin pitoisuutta.



Näytteessä olevien häiritsevien tekijöiden vaikutusta mittaustulokseen voidaan vähentää laimentamalla näytettä ennen mittausta. Laimennettaessa virhelähteet kuitenkin lisääntyvät ja virheet kertautuvat.

### **3.2 WIC Systems menetelmä**

Oline typen mittausmenetelmä mittaa tietyin väliajoin, noin neljän tunnin välein, typpeä jäteveden puhdistuksen viimeisen vaiheen näytteestä suoraan vesilaitoksella ja antaa siitä reaaliaikaisia mittaustuloksia tietojärjestelmään. Mittalaitteen toiminta perustuu standardiin SFS 5505. Mittarin keräämä data tallentuu sähköisesti tehtaan tietojärjestelmään noin neljän tunnin välein.

Mittarin valmistaja on yritys WIC Systems, joka kehittää laitteen toimintaa jatkuvasti. Asennus-, kehitys- ja huoltotöiden vuoksi mittarin kaikki tulokset eivät vaikuttaneet luotettavilta vertailua varten. Tässä työssä laboratorion mittaustuloksia ja vertailulaboratorion tuloksia verrattiin mittarin tuloksiin ainoastaan kokonaistypen osalta.

### **3.3 Vertailulaboratorio**

Vertailulaboratoriona oikeellisuuden mittauksiin käytettiin Kymen ympäristölaboratorion, KymLabia, joka on FINAS akkreditoitu laadunvalvontalaboratorio. Tämän laboratorion menetelmien tuloksia käytettiin varmennettuna vertailulähteenä näytteille.

Laboratoriossa ammoniumtypen spektrofotometrinen mittausmenetelmä tehdään standardin SFS 3032 mukaisesti. Tämä menetelmä on tarkoitettu luonnonvesille ja puhtaille vesille, joten käytetään KymLabissa puhtaiden vesien mittaukseen. Nitraattitypen ja kokonaistypen spektrofotometriset mittaukset tehtiin laboratorion sisäisellä menetelmällä, jotka perustuvat standardiin SFS 3031. Ammonium- ja kokonaistyyppi mitattiin lisäksi standardin SFS 5505 mukaisella Kjeldahl – menetelmällä, jota käytetään KymLabissa jätevesien typen määrityksiin.

### 3.4 Näytteiden kontaminaatio ja analyysin virhelähteet

Näytteen tulee olla homogenisoitua jo sen mahdollisessa ositusvaiheessa. Mikäli näytettä ositetaan, tulee varmistaa sen tasalaatuisuus, jotta jokainen analysoitavaksi päätyvä osuus vastaa täysin alkuperäistä näytettä. Myös näytteen säilytysajan tulisi olla mahdollisimman lyhyt ja näyte tulisi analysoida pian näytteenoton jälkeen. Näyteastioihin voi adsorboitua näytteen osia, mutta astiat voivat valmiiksi sisältää jo epäpuhtauksia, jotka häiritsevät analyysiä. Taulukkoon (2) on koottu kontaminaatiolähteitä sekä todennäköisiä virhelähteitä, jotka vaikuttavat tulokseen.

TAULUKKO 2. Kontaminaatio- ja virhelähteitä työskentelyn eri vaiheissa

Työvaihe	Kontaminaatio- ja virhelähteet
Näytteenotto	Näyteastiat, näytteenotin, näytteenottaja, kontaminaatio toisista näytteistä, näytteen edustavuus
Näytteen kuljetus	Näyteastiat, näytteen muuttuminen
Näytteen esikäsittely	Astiat; lika ja pintoihin adsorboituneet aineet, suodatus, laimennos, työskentelyvälineiden materiaali, huoneilmasta tuleva kontaminaatio, työntekijästä peräisin oleva virhe ja kontaminaatio, pipettien tarkkuus
Analysointi	Reagenssit, lämpötila, työskentelyvälineet, huoneilma, työntekijästä peräisin oleva virhe ja kontaminaatio, näytteen tasalaatuisuus, näytteen odottaminen analyysiä

Näytteen kuljetuksen aikana biolietettä sisältävät näytteet saattavat muuttaa koostumustaan ajan kuluessa. Näytteen toimittaminen näytteenottopaikalta laboratorioon tulisi olla suunniteltu luotettavaksi näytteen ominaisuudet huomioon ottaen.

Näytteen esikäsittelyssä ja analysoinnissa ilmeneviä virheitä voi aiheutua taulukossa (2) listatuista tekijöistä. Mikäli näytteitä säilytetään astioissa, jotka eivät ole kannellisia tai peitettyjä, huoneilmasta voi aiheutua näytteeseen kontaminaatiota. Myös näytteistä haihtuu aineita ilmaan, jotka heikentävät työturvallisuusolosuhteita altistaessaan työntekijät kemikaaleille ja kaasuille. Näytteistä haihtuvat kaasut kontaminoivat mahdollisesti muita näytteitä. Valmiiksi käsitelty tai käsittelemätön näyte voi muuttaa pitoisuuksiaan

analyysia odottaessaan, jonka vuoksi analyysi tulisi suorittaa mahdollisimman pian näytteenotosta.

Suuri kontaminaation ja virheiden lähde analyyseissa on työntekijä. Mikäli useat eri ihmiset suorittavat näytteenkäsittelyä ja analyysejä, virheitä voi syntyä eri työvaiheista. Tuloksiin vaikuttavat työntekijöiden henkilökohtaiset tottumukset näytteen käsittelyyn ja hygieniaan liittyen.

## **4 TYÖN SUORITUS**

### **4.1 Työn valmistelut**

#### **4.1.1 Ilmastusallas näytteen esikäsittely**

Ilmastusallas näyte sisältää runsaasti lietettä. Laboratoriossa käytössä oleva näytteen esikäsittelymenetelmä oli, että ilmastusallas näytteen annettiin laskeutua näyteastiassa, jonka jälkeen pinnalla olevasta kirkkaasta faasista otettiin ruiskulla näyte, joka suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimen läpi.

Näytteelle kokeiltiin toista esikäsittelytapaa, näytteen sentrifugointia, jotta näytteen käsittelyä saataisiin vakioitua ja liete erotettua mahdollisimman nopeasti. Näyte sekoitettiin huolellisesti näyteastiassa, josta otettiin näytettä sentrifuugiputkeen. Näyte sentrifugoitiin 3500 r teholla 5 minuuttia, jonka jälkeen kirkas faasi suodatettiin ruiskusuodattimen läpi lasiastiaan, joka säilytettiin parafilmilla peitettynä.

#### **4.1.2 Kirkaste jokeen näytteen esikäsittely**

Kirkaste jokeen näyte sekoitettiin huolellisesti, jonka jälkeen sitä suodatettiin tarvittaessa 0,45 µm ruiskusuodattimen läpi, mikäli se sisälsi lietettä. Näytteen tulee olla analysoitaessa huoneenlämpöistä.

### **4.2 Toistettavuus**

Hach pikamääritysmenetelmän ammonium-, nitraatti- ja kokonaistypen mittaussmenetelmien luotettavuuden arvioimiseksi mitattiin menetelmien toistettavuutta. Toistettavuuden mittaukset tehtiin kirkaste jokeen näytteellä mittaamalla ammonium-, nitraatti ja kokonaistyppeä 15 mittausta ja laskemalla niistä osittaisen validoinnin parametrejä. Tuloksista laskettiin keskiarvo, otosvarianssi, otoskeskihajonta ja suhteellinen keskihajonta.

### **4.3 Oikeellisuus**

#### **4.3.1 Vertailulaboratorio**

Näytteet mitattiin paperitehtaan laboratoriossa Hach pikamääritysmenetelmällä, jonka jälkeen näytteet toimitettiin mahdollisimman pian analysoitavaksi Kymen ympäristölaboratorioon. Mittauksiin otettiin tutkittaviksi ilmastusallas ja kirkaste jokeen näytteet.

Nitraattitypen mittaukseen otettiin ylimääräisiä näytteitä menetelmän laajemman luotettavuuden tutkimiseksi. Ylimääräisiksi näytteiksi valittiin jätevesinäytteet tasausallas ja kantoaine, joissa arvioitiin nitraattitypen pitoisuuden olevan suurempi kuin ilmastusallas ja kirkaste jokeen näytteissä.

#### **4.3.2 WIC Systems menetelmä**

Vesiasemalta otettiin näyte laboratorioon samasta putkesta, josta online mittari ottaa näytteen. Näyte mitattiin laboratoriossa ja tulosta verrattiin samaan aikaan online mittarin mittaamaan tulokseen. Tuloksia verrattiin kokonaistypen osalta.

### **4.4 Näytteiden muuttuminen ajan kuluessa**

Näytteiden muuttumista tutkittiin mittaamalla ammonium-, nitraatti- ja kokonaistyyppiä näytteistä tunnin välein neljä kertaa. Mittauksilla seurattiin näytteiden muuttumista näyteastioissa. Ilmastusallas näytettä mitattiin sentrifugoidusta näytteestä suodatettuna sekä näytekupissa laskeutuneesta näytteestä suodatettuna, jotta voitiin vertailla erilaisten esikäsittelytapojen vaikutusta mittaustuloksiin. Ammoniumtyyppiä mitattiin myös näytteestä, jota ei erotettu lietteestä ja se sekoitettiin ennen jokaista näytteenottoa huolellisesti. Ilmastusallas näytettä tutkittiin myös mittaamalla siitä typen jakeita samanaikaisesti, jotta voitiin seurata eri jakeiden muuttumista.

Kirkaste jokeen näytteen muuttumista tutkittiin ottamalla näyte tunnin välein huolellisesti sekoitetusta näytteestä. Näyteastiaa säilytettiin pöydällä huoneenlämmössä kansi suljettuna.

#### 4.5 Standardinlisäysmenetelmä

Ilmastusallas ja kirkaste jokeen näytteitä tutkittiin standardinlisäysmenetelmällä. Kartiokolviin sekoitettiin 1:1 suhteessa mitattavaa standardiliuosta, sekä näytettä ja mitattiin ohjeen mukaisesti. Samaan aikaan mitattiin myös pelkkä näyte tavalliseen tapaan. Laskettiin standardin määrä tuloksesta kaavan (1) mukaisesti, jotta tiedettiin vaikuttaako näytteen koostumus tulokseen. Standardinlisäys suoritettiin nitraattitypen, ammoniumtypen sekä kokonaistypen mittaamenetelmille.

## 5 TULOKSET

### 5.1 Toistettavuus

Toistettavuuden tulokset on laskettu kunkin analyysin 15 mittauksen tuloksista. Liitteessä (1) on esitetty mittaustulokset. Toistettavuuden mittauksista laskettiin keskiarvo, otosvarianssi, otoskeskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Keskiarvo on menetelmän kaikkien mittaustulosten keskiarvoluku. Otosvarianssi kuvaa arvojen tyypillistä poikkeamaa otoksen keskiarvosta. Otoskeskihajonta kertoo yksittäisen arvon poikkeamaa keskimääräisesti otoksen keskiarvosta, suhteellinen keskihajonta tarkoittaa vaihtelukeroa. Tulokset on esitetty taulukossa (3).

TAULUKKO 3. Toistettavuuden lasketut tulokset

	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Kok-N
keskiarvo	0,25 mg/l	2,66 mg/l	4,99 mg/l
otosvarianssi	$1,30 \cdot 10^{-5}$ mg/l	$3,00 \cdot 10^{-3}$ mg/l	$9,20 \cdot 10^{-3}$ mg/l
otoskeskihajonta	$3,60 \cdot 10^{-3}$ mg/l	0,055 mg/l	0,096 mg/l
suhteellinen keskihajonta %	1,42	2,06	1,93

### 5.2 Oikeellisuus

Tuloksia verrattiin akkreditoidun laboratorion, Kymen ympäristölaboratorion tuloksiin. Kaikissa taulukoissa esitetään koosteet kahdesta eri mittauskerroista vertailulaboratoriossa eri näytteillä. Oma mittaus kaikissa taulukoissa tehtiin Hach Lange pikamääritysmenetelmällä paperitehtaan laadunvalvontalaboratoriossa. Taulukossa (4) on esitetty NO<sub>3</sub>-N mittaustulokset. Vertailulaboratorio käytti laboratorion sisäistä spektrofotometristä menetelmää nitraattitypen mittaukseen.

TAULUKKO 4. Nitraattitypen mittaustulokset

Näyte	Hach mittaus (mg/l)	KymLab spektrofotometrinen menetelmä (mg/l)	Mittausvirhe (mg/l)
Ilmastusallas 1	3,03	1,0	2,03 (203 %)
Ilmastusallas 2	2,84	0,92	1,92 (209 %)
Kirkaste jokeen 1	2,88	0,91	1,97 (216%)
Kirkaste jokeen 2	2,11	0,44	1,67 (380 %)
Tasausallas	6,49	2,7	3,79 (140 %)
Kantoaine	6,37	3,1	3,27 (105 %)

Taulukossa (5) on esitetty vertailulaboratorion ammoniumtypen mittauksen laboratorion sisäisen spektrofotometrisen menetelmän tulokset, omat mittaustulokset ja tuloksista laskettu mittausvirhe. Vertailulaboratorion spektrofotometrinen mittausten menetelmä perustuu standardiin SFS 3032.

TAULUKKO 5. Ammoniumtypen spektrofotometriseen määrittämenetelmään verratut tulokset

Näyte	Hach mittaus (mg/l)	KymLab spektrofotometrinen menetelmä (mg/l)	Mittausvirhe (mg/l)
Ilmastusallas	0,08	0,06	0,02 (33 %)
Kirkaste jokeen 1	0,10	0,11	0,01 (9 %)
Kirkaste jokeen 2	5,4	4,9	0,5 (10 %)

Vertailulaboratorio käyttää ammoniumtypen mittaukseen jätevesistä Kjeldahl menetelmää, joka perustuu standardiin SFS 5505 ”Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu kjeldahl – menetelmä”. Tulokset on esitetty taulukossa (6). Kymen ympäristölaboratoriossa menetelmän määrittärajana on 1 mg/l, joten kahta ensimmäistä punaisella värillä merkittyä tulosta ei voida pitää luotettavina.



TAULUKKO 6. Ammoniumtypen Kjeldahl - menetelmään verratut tulokset

Näyte	Hach mittaus (mg/l)	KymLab Kjeldahl – menetelmä (mg/l)	Mittausvirhe (mg/l)
Ilmastusallas	0,08	0,4	0,32 (400 %)
Kirkaste jokeen 1	0,10	0,3	0,2 (200 %)
Kirkaste jokeen 2	5,4	5,2	0,2 (3 %)

Taulukossa (7) kokonaistypen mittaustulokset vertailulaboratorion spektrofotometrisella menetelmällä mitattuna. Laboratorion sisäinen menetelmä perustuu standardiin SFS 3031.

TAULUKKO 7. Kokonaistypen tulokset, joissa vertailulaboratorio on käyttänyt sisäistä spektrofotometristä menetelmää.

Näyte	Hach mittaus (mg/l)	KymLab spektrofotometrinen menetelmä (mg/l)	Mittausvirhe (mg/l)
Ilmastusallas	3,7	5,6	1,9 (51 %)
Kirkaste jokeen 1	4,9	4,8	0,1 (2 %)
Kirkaste jokeen 2	9,9	11	1,1 (11 %)

Vertailulaboratorio käyttää jätevesien kokonaistypen mittaukseen Kjeldahl - menetelmää. Mitatut tulokset ja tuloksista lasketut mittausvirheet on esitetty taulukossa (8).

TAULUKKO 8. Kokonaistypen tulokset, joissa vertailulaboratorio on käyttänyt Kjeldahl - menetelmää

Näyte	Hach mittaus (mg/l)	KymLab Kjeldahl – menetelmä (mg/l)	Mittausvirhe (mg/l)
Ilmastusallas	3,7	3,9	0,2 (5 %)
Kirkaste jokeen 1	4,9	4,6	0,3 (7 %)
Kirkaste jokeen 2	9,8	9,8	0,0 (0 %)

Pidemmän aikajakson mittaustuloksia verrattiin kokonaistypen osalta tyyppä mittaavaan WIC Systems online-mittalaitteen tuloksiin noin yhden kuukauden ajalta. WIC Systems

mittalaitteen toiminta perustuu Kijeldahl - menetelmään. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 2. Taulukossa (9) on esitetty mittarin tulosten ja vertailulaboratorion tulosten vertailua.

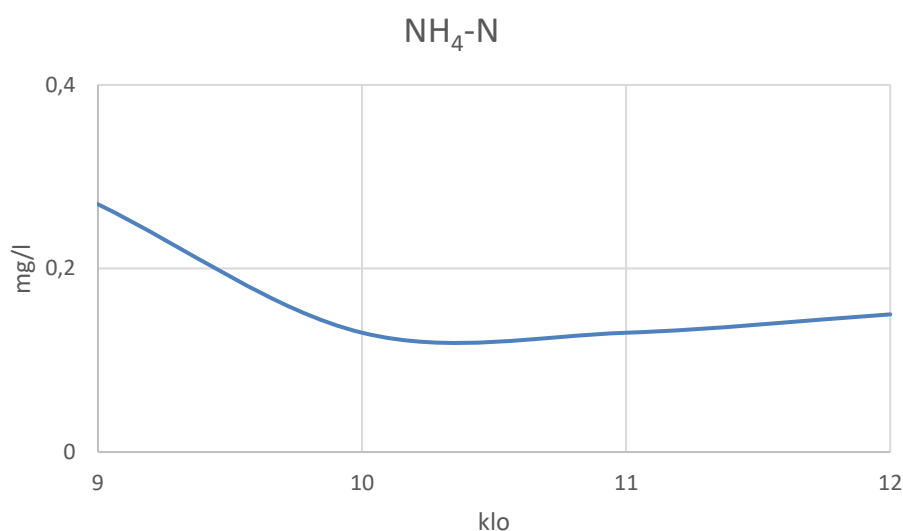
TAULUKKO 9. Kokonaistypen tulosten vertailu online-mittalaitteen tuloksiin kirkaste jokeen näytteestä

pvm	WIC Systems mittari (mg/l)	KymLab Kjeldahl – menetelmä (mg/l)	Mittausvirhe (mg/l)
30.11.	5,9	4,6	1,3 (28 %)
20.12.	15,2	9,8	5,4 (55 %)

### 5.3 Näytteiden muuttuminen ajan kuluessa

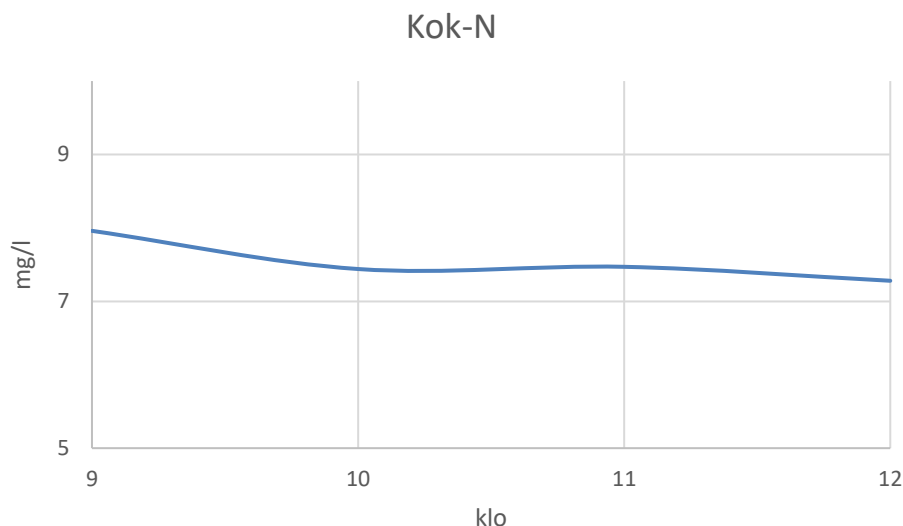
#### 5.3.1 Kirkaste jokeen näyte

Kirkaste jokeen näytteen muuttumista tutkittiin tekemällä siitä mittauksia tunnin välein. Kuviossa (1) on esitetty ammoniumtypen pitoisuuden muuttumista kirkaste jokeen näytteessä.



Kuvio 1. Ammoniumtypen pitoisuuden muuttuminen ajan kuluessa

Kuviossa (2) on esitetty kirkaste jokeen näytteen muuttumista ajan kuluessa kokonaistypen pitoisuuden osalta. Näytettä tarkkailtiin ja kokonaistyyppiä mitattiin näytteestä tunnin välein.



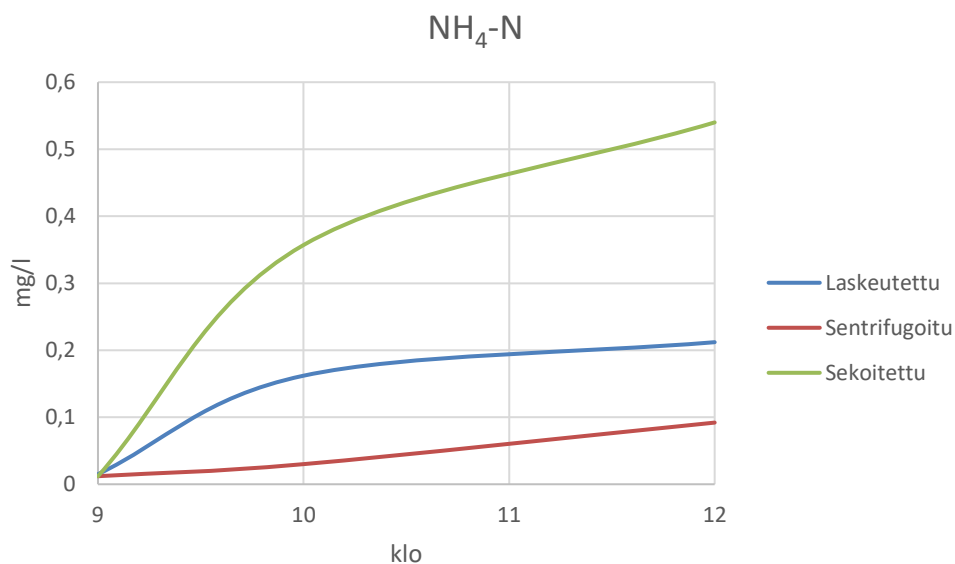
Kuvio 2. Kokonaistypen muuttuminen näytteessä ajan kuluessa

### 5.3.2 Ilmastusallas näyte

Ilmastusallas näytteen muuttumista erilaisilla esikäsittelytavoilla seurattiin neljän tunnin ajan. Kuvioissa 1-3 on esitetty näytteen muuttumista ajan kuluessa näytteen kahdella tai kolmella eri esikäsittelytavalla. Laskeutettu -kuvaajassa näytteen annettiin laskeutua näytepurkissa huoneenlämmössä, näyte otettiin kirkkaasta pinnalle syntyneestä faasista suodattamalla ruiskusuodattimen läpi. Näytettä ei sekoitettu välillä.

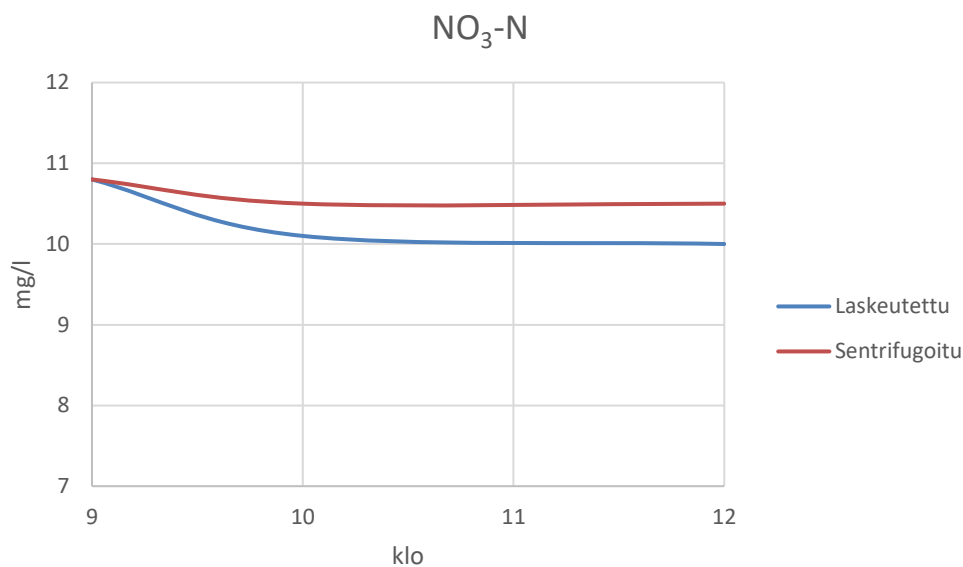
Sentrifugoitu -kuvaajan näyte sentrifugoitiin ja pinnalla olevasta kirkkaasta faasista suodatettiin ruiskusuodattimen läpi näytettä kartiokolviin. Näytettä säilytettiin huoneenlämmössä suljetussa astiassa.

Sekoitettu -kuvaajan näyte säilytettiin näyteastiassa huoneenlämmössä suljettuna. Ennen jokaista näytteenottoa näyte sekoitettiin huolellisesti ja tasalaatuista näytettä suodatettiin ruiskusuodattimen läpi. Kuviossa (3) on esitetty ammoniumtyypen pitoisuuden muuttumista ilmastusallas näytteessä erilaisilla esikäsittelytavoilla.



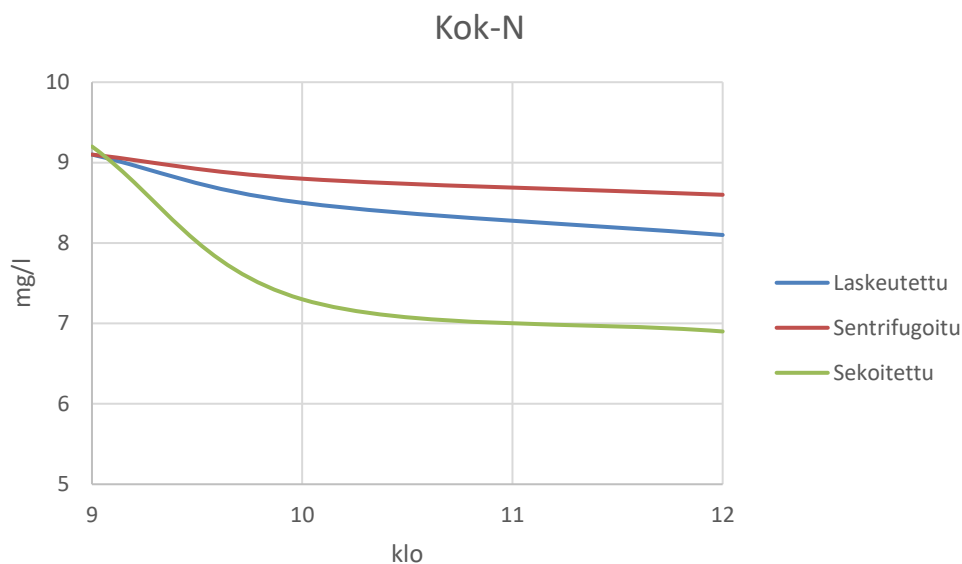
Kuvio 3. Ammoniumtypen pitoisuuden muuttuminen näytteessä näytteen erilaisilla esikäsittelytavoilla

Kuvion (4) kuvaajassa on esitetty nitraattitypen pitoisuuden muuttumista ilmastusallas näytteessä. Näytettä on käsitelty kahdella eri tavalla, laskeuttamalla näyteastiassa sekä sentrifugoimalla.



Kuvio 4. Nitraattitypen pitoisuuden muuttuminen näytteessä

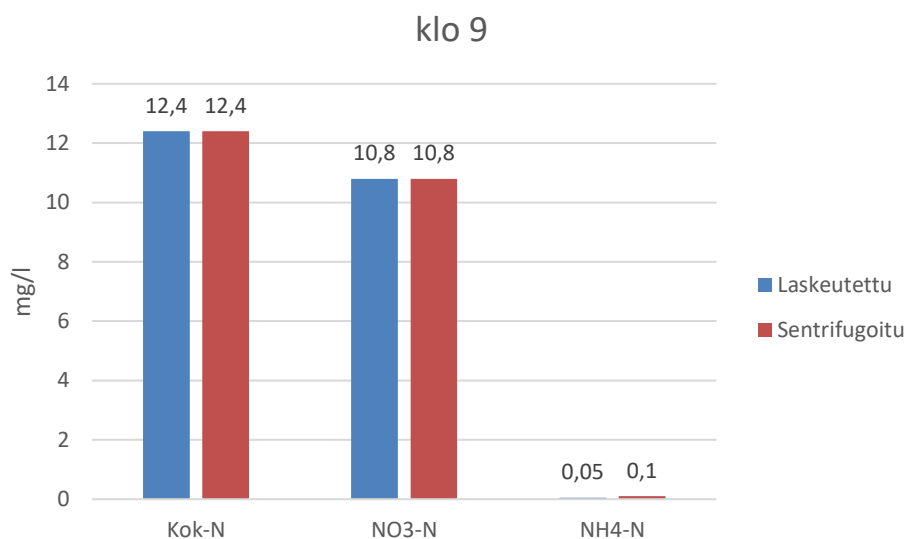
Kuviossa (5) on esitetty kokonaistypen pitoisuuden muuttumista näytteessä ajan kuluessa. Näytteelle tehdään mittauksia tunnin välein ja sitä tarkastellaan kolmella erilaisella tavalla esikäsiteltynä.



Kuvio 5. Kokonaistypen pitoisuuden muuttuminen näytteessä

### 5.3.3 Typen jakeita samanaikaisesti mitattuna

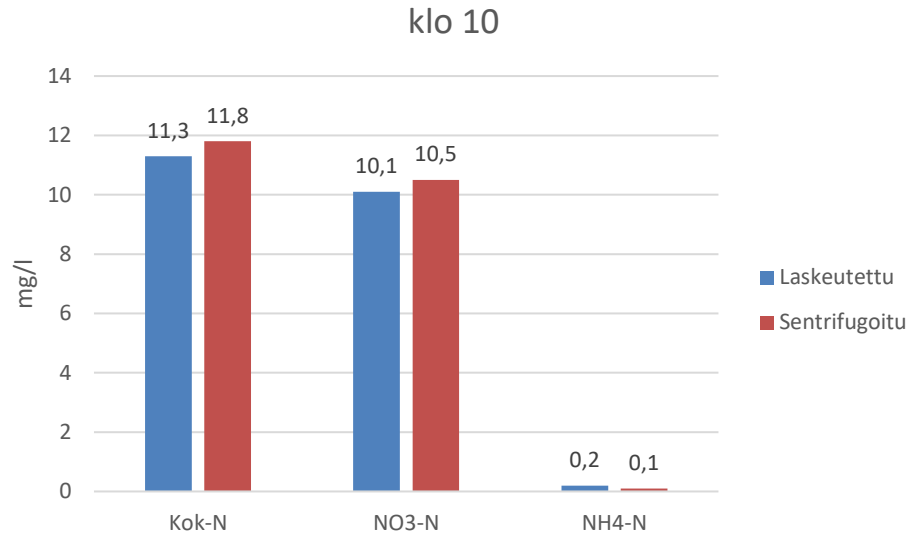
Ammoniumtyppeä, kokonaistyppeä ja nitraattityppeä mitattiin samanaikaisesti samasta ilmastusallas näytteestä kolme kertaa. Pylväsdiagrammilla esitetyssä kuviossa (6) klo 9 päättyvä mittaus.



KUVIO 6. Ilmastusaltan typen jakeita ensimmäisessä mittauksessa

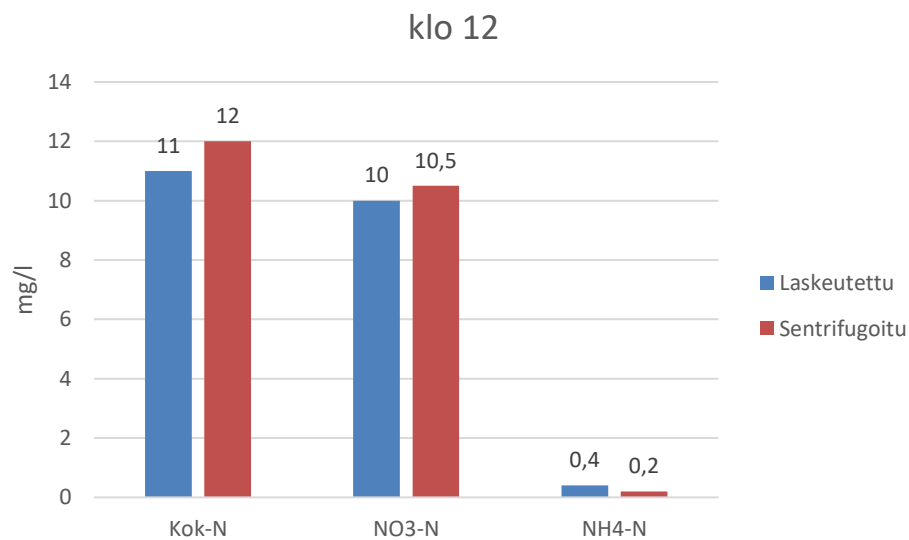
Ilmastusallas näytteestä mitattiin seuraava mittaus klo 10 ja sen tulokset esitetään kuviossa (7). Näytettä käsiteltiin kahdella eri tavalla. Laskeutettu -pylväs kuvaa näytettä,

jossa lietteen annettiin laskeutua näytepurkissa, jonka jälkeen siitä otettiin näyte. Sentrifugoitu -pylväs kuvaa näytettä, joka esikäsiteltiin sentrifugoimalla, jolloin liete saatiin heti erotettua näytteestä.



KUVIO 7. Ilmastusaltaan typen jakeita toisessa mittauksessa

Viimeinen mittaus suoritettiin klo 12 ja se tehtiin edellisten mittausten tapaan kahdella eri tavolla käsitellystä ilmastusallas näytteestä. Tulokset esitetään pylväsdiagrammin avulla kuviossa (8).



KUVIO 8. Ilmastusaltaan typen jakeita kolmannessa mittauksessa

## 5.4 Standardinlisäysmenetelmä

Standardinlisäyksessä ”spiking rate” lasketaan kaavan (1) mukaan. Kaavassa (2) on esimerkkilasku kirkaste jokeen näytteen ammoniumtypen mittaustuloksista.

$$0,589 \text{ mg/l} - \frac{0,188 \text{ mg/l}}{2} = 0,495 \text{ mg/l} \quad (2)$$

Taulukossa (10) on lasketut tulokset standardinlisäyksestä kirkaste jokeen ja ilmastusallas näytteille. Tavoitearvo on valmistajan ilmoittama arvo kullekin menetelmälle. Ammoniumtypen tulos hyväksytään vaihteluvälillä  $\pm 0,15$ , nitraattitypen  $\pm 0,5$  ja kokonaistypen tuloksesta  $\pm 1,5$ .

Taulukko 10. Standardinlisäysmenetelmän tuloksia

	NH <sub>4</sub> -N (tavoitearvo)	NO <sub>3</sub> -N (tavoitearvo)	Kok-N (tavoitearvo)
Kirkaste jokeen	0,50 (0,50)	3,10 (3,00)	3,01 (3,00)
Ilmastusallas	0,50 (0,50)	3,12 (3,00)	3,00 (3,00)

## 6 TULOSTEN TARKASTELU

Typen analysoinnin luotettavuuden arvioimisessa lähdettiin liikkeelle tarkastelemalla laboratorion työskentelytapoja. Kirkaste jokeen näyte ei tavallisesti sisällä biolietettä ja se tekee näytteen käsittelystä ja mittauksista yksinkertaisempaa. Näytteen esikäsittelyyn kuului näytteen huolellinen sekoitus ja näytteen säilyttäminen suljetussa astiassa analyysiin asti. Pidempiaikainen säilytys tehtiin jääkaapissa. Kirkaste jokeen näytteessä on ominaista sen rusehtava, mutta läpikuultava väri. Näytteessä ei ole merkittävää hajua. Kirkaste jokeen näytteen kokonaistyyppipitoisuus vaikuttaa säilyvän ainakin neljän tunnin ajan lähes muuttumattomana, joten se on turvallista analysoida luotettavasti ilman erityistä esikäsittelyä. Ammoniumtyppi ei ole pysyvä olomuoto typelle, mutta se muuttuu kirkaste jokeen näytteessä hitaasti.

Ilmastusallas näyte sisältää aina biolietettä, joka tekee näytteen esikäsittelystä tärkeämpää ja analysoinnista epäluotettavampaa. Näytteen väri on lähes musta, mutta lietteen erotuksen jälkeen läpikuultava ja tummanruskea. Kokeissa huomattiin, että kun näyte erotetaan lietteestä sentrifugoimalla, sen analysoiminen on luotettavampaa. Ilmastusallas näyte muuttuu näyteastiassa ajan kuluessa, joka vaikuttaa tuloksiin jo muutaman tunnin kuluessa.

Typeä analysoitiin näytteistä Hach Lange pikamääritysmenetelmällä ja tuloksia verrattiin oikeiksi oletettuihin vertailulaboratorion tuloksiin. Ammoniumtypen tuloksissa vertailulaboratoriossa Kjeldahl - menetelmällä mitatut pienet tulokset eivät vastaa omia mittaustuloksia, sillä vertailulaboratorion Kjeldahl - menetelmän määrittäysraja on 1,0 mg/l. Tämän alle jääviä tuloksia menetelmä ei mittaa tarkasti. Vertailulaboratorion spektrofotometrisen menetelmän ja omien mittaustulosten välille ei synny merkittäviä eroja. Standardinlisäysmenetelmän rajojen sisällä olevista tuloksista voidaan päätellä, että näytteessä ei ole menetelmää haittaavia ominaisuuksia.

Nitraattitypen tuloksissa oli vertailussa kirkaste jokeen ja ilmastusallas näytteiden lisäksi myös tasausallas ja kantoaine näytteet. Lisänäytteitä otettiin nitraattitypen analysointiin, jotta saataisiin vertailutuloksia laajemmalla alueella. Omat mittaustulokset olivat jokaisessa mittauksessa suurempia oikeaan tulokseen nähden. Joidenkin näytteiden kohdalla jopa kolme kertaa niin suuria kuin oikea mittaustulos. Näytteitä laimennettaessa tulokset eivät muutu. Standardinlisäyksessä ei havaittu poikkeavuuksia mitattavien



näytteiden osalta, sillä tulokset olivat suositeltavien rajojen sisällä. Nitraattitypen mittaukseen näytteitä yritettiin esikäsitellä niiden ominaisvärin poistamista varten vetyperoksidilla ja pH arvon säädöllä, mutta näytteenkäsittelyn kokeilut eivät tuntuneet vaikuttavan loogisesti mittaustuloksiin.

Kokonaistypen mittauksissa tulokset pitivät kummankin näytteen osalta melko hyvin yhtä oikeiden tulosten kanssa. Standardinlisäysmenetelmässä tulokset osoittavat, ettei näytteissä ole menetelmää häiritseviä tekijöitä. Kokonaistypen tuloksia verrattiin WIC Systems online -mittariin. Tuloksissa oli paikoin huomattavia eroja ja vain osa tuloksista oli samankaltaisia omien mittausten kanssa. Kahden päivän tuloksia verrattaessa vertailulaboratorion tuloksiin, havaittiin että tuloksissa oli huomattavia eroja.

Mittausmenetelmien toistettavuutta arvioitiin mittaamalla samasta näytteestä useita rinnakkaisia mittauksia. Toistettavuuden tulokset olivat hyviä ja myös lasketut arvot osoittivat menetelmien olevan melko toistettavia.

Tulosten oikeellisuudesta voidaan päätellä, että Hach Lange pikamääritysmenetelmä antaa oikean suuntaisia tuloksia ammonium- ja kokonaistyyppipitoisuuksille ilmastusallas ja kirkaste jokeen näytteille. Nitraattitypen osalta menetelmä ei tunnista oikeaa nitraattitypen pitoisuutta kyseisissä näytteissä. Koska mitatut tulokset olivat suurempia kuin oikeat, voidaan päätellä, että nitraattitypen mittauksessa käytössä olleella aallonpituusalueella absorboi mahdollisesti myös muita aineita. Laitteen valmistajan mukaan häiritseviä tekijöitä nitraattitypen mittaukseen ovat  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ , jos pitoisuus näytteessä vähintään 500 mg/l,  $Ag^+$  vähintään 100 mg/l,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  vähintään 50 mg/l,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  vähintään 10 mg/l ja  $Cr^{6+}$  vähintään 5 mg/l. Eri aineiden yhdisteet saattavat muodostaa mittausta häiritseviä yhdisteitä eikä niistä ole mainintaa käyttöohjeessa.

Tuloksia voitaisiin myös käsitellä laskennallisen typen pohjalta, jossa kokonaistypen tuloksesta vähennettäisiin ammoniumtypen arvo. Kokonaistypestä jäljelle jäävän osuuden ammoniumtypen vähennyksen jälkeen voitaisiin olettaa olevan muita typen jakeita. Tämän työn mittauksissa ammoniumtyypipitoisuus oli todella pieni, joten sen vähentäminen kokonaistypestä tuntui turhalta. Tätä laskennallisen typen menetelmää voitaisiin käyttää muiden kuin ammoniumtypen ja kokonaistypen tyyppijakeiden arvioimisiin, mikäli nitraattitypen tuloksiin ei saada varmuutta.

## LÄHTEET

Hach. 2017. DR3900 Laboratory VIS Spectrophotometer. Luettu 20.4.2018.  
<https://www.hach.com/dr3900-laboratory-vis-spectrophotometer-with-rfid-technology/product?id=7640439026>

Hach. 2017. Working procedure LCK138 Total Nitrogen. Luettu 13.03.2018.  
<https://uk.hach.com/laton-total-nitrogen-cuvette-test-1-16-mg-l-tn-sub-b-sub/product?id=26370268941>

Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, M. 2018. Tekniikan kemia. 14. painos. Helsinki: Edita Publishig Oy.

Jaarinen & Niiranen. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.

Jätevesilaitos, prosessikuvaus 446518. 2007. Stora Enso Anjalan paperitehdas. Kouvola.

Zumdahl, S. 2005. Chemical Principles. The Chemistry of Nitrogen. 5. painos. USA, Boston: Houghton Mifflin Company.

## LIITTEET

### Liite 1. Toistettavuuden mittaukset

NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Kok-N
0,25	2,57	4,91
0,256	2,65	4,97
0,254	2,64	5,02
0,252	2,7	5,13
0,252	2,73	5,06
0,254	2,72	4,89
0,248	2,66	5,15
0,262	2,62	4,97
0,248	2,63	5,10
0,25	2,66	4,81
0,252	2,71	4,91
0,25	2,74	4,94
0,252	2,59	4,97
0,254	2,63	5,06
0,256	2,58	4,94

## Liite 2. Kokonaistypen vertailu online mittarin tuloksiin

pvm	oma mittaus (mg/l)	mittari (mg/l)
15.11.	3,81	4,98
16.11.	2,55	5,00
20.11.	4,21	5,51
21.11.	5,01	5,35
22.11.	7,96	6,70
28.11.	27,45	8,73
29.11.	11,65	8,14
30.11.	4,91	5,94
4.12.	4,03	6,02
5.12.	5,07	5,86
11.12.	5,00	5,50
13.12.	5,12	6,37
14.12.	5,63	6,20
15.12.	4,99	5,62
18.12.	10,0	5,79
19.12.	13,5	6,85
20.12.	9,9	15,15
21.12.	14,3	7,62
22.12.	24,5	13,72